

ABSTRACT FOR WO 9924493

L4 ANSWER 1 OF 1 WPIX COPYRIGHT 2001 DERWENT INFORMATION LTD

AN 1999-327369 [27] WPIX

DNC C1999-096951

TI Production of reactive coating powder compositions.

DC A28 A31 A60 A82 A94 G02

IN KLOSTERMANN, P; MAAG, K; SAATWEBER, D; SIMMROCK, H

PA (HERK) HERBERTS GMBH

CYC 45

PI **WO 9924493** A1 19990520 (199927)* DE 31p <--

RW: AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE

W: AL AU BA BG BR CA CN CZ EE HU JP KR LT LV MX NO PL RO RU SG SI SK

TR UA US YU

DE 19749989 A1 19990527 (199927)

AU 9911565 A 19990531 (199941)

EP 1032608 A1 20000906 (200044) DE

R: AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU NL PT SE

NO 2000002445 A 20000628 (200044)

BR 9814135 A 20001003 (200053)

CZ 2000001708 A3 20010214 (200119)

HU 2000004093 A2 20010328 (200124)

CN 1280591 A 20010117 (200128)

KR 2001031977 A 20010416 (200163)

MX 2000004574 A1 20010201 (200168)

ADT WO 9924493 A1 WO 1998-EP6862 19981029; DE 19749989 A1 DE 1997-19749989

19971112; AU 9911565 A AU 1999-11565 19981029; EP 1032608 A1 EP

1998-954463 19981029, WO 1998-EP6862 19981029; NO 2000002445 A WO

1998-EP6862 19981029, NO 2000-2445 20000511; BR 9814135 A BR 1998-14135

19981029, WO 1998-EP6862 19981029; CZ 2000001708 A3 WO 1998-EP6862

19981029, CZ 2000-1708 19981029; HU 2000004093 A2 WO 1998-EP6862 19981029,

HU 2000-4093 19981029; CN 1280591 A CN 1998-811750 19981029; KR 2001031977

A KR 2000-705087 20000510; MX 2000004574 A1 MX 2000-4574 20000511

FDT AU 9911565 A Based on WO 9924493; EP 1032608 A1 Based on WO 9924493; BR

9814135 A Based on WO 9924493; CZ 2000001708 A3 Based on WO 9924493; HU

2000004093 A2 Based on WO 9924493

PRAI DE 1997-19749989 19971112

AN 1999-327369 [27] WPIX

AB WO 9924493 A UPAB: 19990714

NOVELTY - Reactive coating powder compositions are produced by melting base resin and hardener, or self curing base resin, dissolving an inert, low molecular weight compound under pressure in at least one of the resin or hardener components, homogenising the entire mixture and then expanding with cooling so that the low molecular weight compound is released.

DETAILED DESCRIPTION - Production of reactive coating powder compositions by expanding a composition containing an inert, low molecular weight compound so that this compound is released. The process comprises converting base resin and hardener, or self curing base resin, and optionally other normal paint components together or separately into a free flowing form by heating, dissolving the low molecular weight compound under pressure in at least one of the resin or hardener components either before combining with the other components or in the molten mixture, homogenising the entire mixture in 0.1 seconds to 5 minutes and then depressurising the mixture with cooling.

An INDEPENDENT CLAIM is also included for the coating powder composition obtained.

USE - Used in coating powders for anticorrosion coatings and decorative industrial coatings, e.g. cladding, office furniture, electrical appliances and car accessories.

ADVANTAGE - Enables the continuous or batch production of coating powder without severe thermal stress or premature chemical reaction between the components, without expensive operations to remove solvents and without using high pressures. Also enables the processing of compositions with a low crosslinking temperature and is especially useful for thin coatings (below 50 micro m), since it can produce powder with a particle size below 40 micro m.

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C08J 3/12, C09D 5/03	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/24493 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 20. Mai 1999 (20.05.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/06862 (22) Internationales Anmeldedatum: 29. Oktober 1998 (29.10.98) (30) Prioritätsdaten: 197 49 989.9 12. November 1997 (12.11.97) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HERBERTS GESELLSCHAFT MIT BESCHRÄNKTER HAF- TUNG [DE/DE]; Christbusch 25, D-42285 Wuppertal (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KLOSTERMANN, Peter [DE/DE]; Kaiser-Wilhelm-Allee 13, D-42117 Wupper- tal (DE). MAAG, Karin [DE/DE]; Am Heidwinkel 7c, D-45721 Haltern (DE). SAATWEBER, Dietrich [DE/DE]; Forststrasse 22, D-42369 Wuppertal (DE). SIMMROCK, Hans-Ulrich [DE/DE]; Mollenkotten 34, D-42279 Wupper- tal (DE). (74) Anwalt: TÜRK GILLE HRABAL; Brucknerstrasse 20, D-40593 Düsseldorf (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AL, AU, BA, BG, BR, CA, CN, CZ, EE, HU, JP, KR, LT, LV, MX, NO, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, US, YU, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(54) Title: METHOD FOR PRODUCING REACTIVE COATING POWDER COMPOSITIONS (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON REAKTIVEN PULVERLACKZUSAMMENSETZUNGEN (57) Abstract <p>The invention relates to a method for producing coating powder preparations by expanding a composition containing a low-molecular inert compound, said low-molecular inert compound being liberated. One or several base resins and one or several hardeners for the base resins or one or several self-hardening resins and optionally, other usual coating constituents are transformed into a flowable state together or separately by heating. The low-molecular inert compound is dissolved under pressure in at least one of the base resin or hardener constituents either before it is combined with the other constituents or in the pre-prepared mixture. The whole mixture is homogenised and the mixture with all the constituents is expanded with cooling.</p> (57) Zusammenfassung <p>Verfahren zur Herstellung von Pulverlackzubereitungen durch Entspannen einer eine niedermolekulare inerte Verbindung enthaltenden Zusammensetzung unter Freisetzung der niedermolekularen inerten Verbindung, bei dem man ein oder mehrere Basisharze und ein oder mehrere Härter für die Basisharze oder ein oder mehrere selbsthärtende Basisharze, sowie gegebenenfalls weitere übliche Lackkomponenten zusammen oder getrennt durch Erwärmen in eine fließfähige Form überführt, zumindest in einer der eingesetzten Basisharz- oder Härter-Komponenten, die niedermolekulare inerte Verbindung entweder vor Vereinigung mit den übrigen Komponenten oder in der bereits hergestellten Mischung unter Druck auflöst, die gesamte Mischung homogenisiert und anschließend die Mischung aller Komponenten unter Abkühlung entspannt.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Verfahren zur Herstellung von reaktiven Pulverlackzusammensetzungen

5

Die Erfindung betrifft ein Herstellungsverfahren für pulverförmige Überzugsmittel unter Verwendung einer niedermolekularen inerten Verbindung als Hilfsstoff.

10

Aus der Vielzahl von bekannten Pulverlack-Herstellungsverfahren finden vor allem die Verfahren breite Anwendungen, bei denen der fertig formulierte Pulverlack in Form einer pastösen Schmelze extrudiert wird und nach Abkühlen der Schmelze und Grobzerkleinerung durch Feinmahlung und nachgeschaltetes Sieben auf gewünschte Kornfeinheit gebracht wird. Insbesondere folgende Verfahrensschritte sind bei farbigen Pulverlacken üblich:

15

1. Die Bestandteile des Pulverlacks werden als Feststoffe in den erforderlichen Mengenverhältnissen trocken intensiv vorgemischt.
2. Die Mischung wird in einem Extruder bei möglichst niedriger Temperatur zur Vermeidung einer vorzeitigen Vernetzung aufgeschmolzen und intensiv durchmischt. Dabei werden Bindemittel und Härter plastifiziert und benetzen die Pigmente und Füllstoffe.
3. Das erhaltene, gegebenenfalls gefärbte Extrudat wird in eine dünne Schicht ausgewalzt, abgekühlt und in ein grobes Granulat gebrochen.
4. Das Granulat wird in einer Mühle zum fertigen Pulverlack vermahlen. In der Regel wird der im Mahlprozeß nicht vermeidbare Feinanteil $< 10 \mu\text{m}$ in einem anschließenden Sichtsprozeß entfernt. Das erhaltene Pulver hat typischerweise eine mittlere Partikelgröße von 40 bis 70 μm .

20

25

30

(Vergleiche Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Band 15, Seite 680,

1978. Verlag Chemie Weinheim, sowie Monographie "The Science of powder coatings" Volume 1 und 2 (Herausgeber D. A. Bate, London 1990)). Bei diesen Verfahren kann es zu Schwierigkeiten bzw. aufwendigen nachgeschalteten Arbeiten kommen, insbesondere bezüglich des Extrusionsvorganges und des Mahlvorganges. Bei hoch reaktiven Bindemittelmischungen kann der Extrusionsvorgang zu langsam verlaufen, so daß partielle Gel-Bildung eintritt, welche den Einsatz für Beschichtungen nicht mehr ermöglicht. Eine Limitierung der Verweilzeit im Extruder führt dagegen dazu, daß die Pigmente nicht optimal im Bindemittel dispergiert werden. Diese schlechte Dispergierung führt in der Beschichtung mit Pulverlack zu einer geringeren Deckkraft, die durch einen höheren Anteil an Pigmenten kompensiert werden muß. Der Extrusionsschritt stellt auch im Bezug auf die einsetzbaren Bindemittel eine Limitierung dar, da nur in einem bestimmten Viskositätsbereich gearbeitet werden kann. Beispielsweise können neu entwickelte kristalline Harze, die oberhalb des Schmelzpunktes eine sehr niedrige Schmelzviskosität besitzen und ausgezeichnete Pulverlacke ergeben, nicht im Extruder verarbeitet werden. Auch der Einsatz von Mischungen aus Harzen, die stark unterschiedliche Viskositäten haben, ist im Extruder aufgrund einer schlechten Homogenisierung solcher Systeme nur eingeschränkt möglich. Das beim Vermahlen sich bildende breite Teilchengrößenspektrum liegt beispielsweise im Bereich von 0,1 bis 500 µm und erfordert für spezifische Anwendungszwecke zusätzliche Sieb- und Mahlvorgänge. Darüber hinaus ist das anfallende Feinkorn aus gesundheitlichen und verarbeitungstechnischen Gründen nachteilig.

Weiterhin sind Verfahren zur Herstellung von Pulverlacken bekannt, bei denen Pulverlackschmelzen versprüht werden (DE-A-22 33 138, EP-A-0 537 233). Das Aufschmelzen der Basisharz- und Härterkomponenten kann zu einer thermischen Belastung der Pulverlackzusammensetzung führen. Die Verringerung der Kontaktzeit von Basisharz und Härter im geschmolzenen Zustand ist nur unter großem technischen Aufwand möglich.

Darüber hinaus ist bekannt, zur Herstellung von Pulvern bzw. Pulverlacken niedermolekulare inerte Verbindungen in Form von kompressiblen Fluiden als

Hilfsmittel einzusetzen. So werden gemäß EP-A-0 157 827, WO 95/34 606 sowie EP-A-0 720 999 die Komponenten der Pulverzusammensetzung in einem überkritischen Fluid gelöst und die erhaltene Lösung unter Entspannung versprüht. Die durch den Entspannungsvorgang hervorgerufene Abkühlung bewirkt die Bildung der Pulverpartikel. Die Entspannung kann dabei spontan oder zeitabhängig, kontinuierlich oder stufenweise erfolgen. Es können Teilchengrößen von 5 bis 150 μm , aber auch sehr feine Teichen im Bereich von 1 bis 5 μm und weniger durch Einsatz entsprechender Düsen erzielt werden.

Nachteilig bei diesen Verfahren ist, daß die betreffenden Komponenten in überkritischen Fluiden häufig nur wenig löslich sind. Es sind hohe Drücke und große Gasmengen erforderlich, um die Feststoffe in dem überkritischen Fluid aufzulösen.

EP-A-0 669 858 und EP-A-0 661 091 betreffen Herstellungsverfahren für Lackpulver, bei denen die festen Ausgangssubstanzen in dem überkritischen Fluid unter Verfahrensbedingungen nicht löslich sein sollen. Dadurch sollen unter anderem Verluste durch Transport von Ausgangsmaterial aus dem Entspannungsbehälter vermieden werden. Gemäß EP-A-0 669 858 werden die festen Ausgangssubstanzen in dem überkritischen Fluid homogen gemischt und anschließend diese Mischung entspannt, während gemäß EP-A-0 666 091 die Pulverkomponenten aufgeschmolzen und das flüssige Material in einem geeigneten Fluid dispergiert wird.

Bei derartigen Verfahren können Probleme bezüglich der Homogenität der Mischungen auftreten.

Weiterhin sind Verfahren bekannt, bei denen die Pulverherstellung aus lösemittelhaltigen Zusammensetzungen unter Verwendung von kompressiblen Fluiden erfolgt durch Entspannen der Lösung und gleichzeitigem Verdampfen des Lösemittels, beispielsweise EP-A-0 711 586, JP 8-104 830. Die verwendeten Lösemittel sollen partiell mit den Feststoffkomponenten mischbar sein und eine hohe Flüchtigkeitsrate aufweisen.

Der Einsatz organischer Lösemittel und der Aufwand zur Rückgewinnung dieser Lösemittel macht diese Verfahren nachteilig.

5 Zur Vermeidung von hohen Drücken und Gasmengen sowie der Verwendung von organischem Lösemittel und dem damit verbundenen Aufwand für deren Rückgewinnung wurde gemäß WO 95/21 688 ein Verfahren entwickelt, bei dem das kompressible Fluid in der zu behandelnden Substanzmischung unter Druck aufgelöst wird und die Lösung dann entspannt wird. Dazu werden die festen Komponenten aufgeschmolzen und ein geeignetes Fluid darin unter Druck aufgelöst.

10 Dieses Verfahren bezieht sich auf die Herstellung von Partikeln und Pulvern, beispielsweise Ausgangsprodukte für die Herstellung von Emulgatoren und Detergentien sowie pharmazeutische Wirkstoffe. Werden Mischungen aus verschiedenen Stoffen nach diesem Verfahren verarbeitet, so werden diese
15 Mischungen zunächst hergestellt und dann in den Prozeß eingeschleust. Die Herstellung von reaktiven Pulverlacken wird nicht angesprochen. Eine Mischung von verschiedenen Pulverlackkomponenten aus Basisharzen, Härtern und Pigmenten/Füllstoffen sowie weiteren Lackadditiven kann zu unerwünschten chemischen Reaktionen zwischen Basisharz und Härter führen, die die Eigenschaften
20 der Pulverlackzusammensetzung negativ beeinflussen können.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren bereitzustellen, welches es ermöglicht, Pulverlacke kontinuierlich oder batchweise in einfacher Weise unter Vermeidung einer starken thermischen Belastung herzustellen. Weiterhin ist Aufgabe der
25 Erfindung die Herstellung homogener Pulverlackzubereitungen durch Versprühen gashaltiger Schmelzen, ohne daß eine vorzeitige chemische Reaktion zwischen den Pulverlackkomponenten stattfindet. Das Verfahren soll homogene Pulverlackpartikel mit einer einstellbaren mittleren Korngröße im Bereich 10 bis 80 μm und einer engen Partikelgrößenverteilung liefern und den Einsatz von Rohstoffen in einem weiten
30 Viskositätsbereich erlauben. Weiterhin soll die Verarbeitung von Pulverlackzusammensetzungen mit niedriger Vernetzungstemperatur möglich sein. Das aufwendige Entfernen von Lösungsmitteln und der Einsatz von hohen Drücken

im Vergleich zu herkömmlichen Verfahren soll dabei vermieden werden.

Es hat sich gezeigt, daß die Aufgabe gelöst werden kann durch das den Gegenstand der Erfindung bildende Verfahren zur Herstellung von Pulverlackzubereitungen durch Entspannen einer eine niedermolekulare inerte Verbindung enthaltenden Zusammensetzung unter Freisetzung der niedermolekularen inerten Verbindung als Gas oder Dampf, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man ein oder mehrere Basisharze und ein oder mehrere Härter für die Basisharze oder ein oder mehrere selbsthärtende Basisharze sowie gegebenenfalls weitere übliche Lackkomponenten, wie Additive und im Fall von gefärbten Pulverlacken, Pigmente, Farbstoffe und gegebenenfalls Füllstoffe zusammen oder getrennt durch Erwärmen in eine fließfähige Form überführt, zumindest in einer der eingesetzten Basisharz- oder Härter-Komponenten die niedermolekulare inerte Verbindung entweder vor Vereinigung mit den übrigen Komponenten oder in der bereits hergestellten Mischung unter Druck auflöst, die gesamte Mischung homogenisiert und anschließend die Mischung aller Komponenten entspannt. Die Entspannung kann beispielsweise unter Abkühlung und Bildung eines Pulvers mit einer mittleren Partikelgröße zwischen 10 und 200 μm und einer engen Partikelgrößenverteilung erfolgen. Das Homogenisieren erfolgt beispielsweise in einer Zeit von 0,1 Sekunden bis 5 Minuten.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren können die Komponenten, insbesondere Basisharz und Härter, getrennt voneinander durch Erwärmen in eine fließfähige Form gebracht werden. Diese Vorgehensweise vermeidet eine vorzeitige Vernetzungsreaktion. Dabei können Pigmente, Füllstoffe und Additive in Mischung mit Basisharz- oder Härterkomponente in eine fließfähige Schmelze überführt werden.

Zweckmäßigerweise werden diese mit dem Bindemittel vermischt, da in vielen Fällen der Härter in relativ kleinen Mengen eingesetzt wird. Es ist allerdings auch möglich Pigmente, Füllstoffe und Additive mit der Härterkomponente vorzumischen. Das getrennte Verflüssigen von Basisharz und Härter führt zu einer sehr kurzen Kontaktzeit im Mischerteil des Verfahrens, was zu einer wesentlichen Verringerung einer vorzeitigen Vernetzungsreaktion beiträgt.

Die Zufuhr der niedermolekularen inerten Verbindung vor oder gleichzeitig mit dem Mischvorgang von Härter- und Basisharzkomponenten erfolgt bei solchen Bedingungen, daß sie unter Druck mindestens teilweise in der Mischung oder in mindestens einer der Mischungskomponenten aufgelöst wird. Bei der anschließenden Entspannung wird die niedermolekulare inerte Verbindung freigesetzt und die Erstarrungstemperatur der Pulverlackzubereitung unterschritten. Die gleichzeitige Volumenzunahme der niedermolekularen inerten Verbindung führt zur Bildung von im wesentlichen kugelförmigen Partikeln mit einer engen Partikelgrößenverteilung, die dann isoliert werden können.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann, insbesondere bei besonders hochreaktiven Substanzen, variiert werden, indem die niedermolekulare inerte Verbindung bereits vor dem Mischen der Einzelkomponenten vor und/oder während des Aufschmelzens der Einzelkomponenten unter Druck zugeführt wird.

Insbesondere kann bei Pulverlackzusammensetzungen, in denen Basisharz und Härterkomponente eine stark unterschiedliche Viskosität aufweisen, die niedermolekulare inerte Verbindung in einer der Ausgangskomponenten, wie z.B. dem Basisharz, aufgelöst werden und dann mit der zweiten Komponente vermischt werden.

Diese Verfahrensvariante ermöglicht einerseits eine Erniedrigung der zum Erwärmen dieser Komponente benötigten Temperatur dadurch, daß die Schmelzviskosität abgesenkt wird und der Mischvorgang bei niedrigerer Temperatur durchgeführt werden kann. Dies ist bei chemisch hochreaktiven Systemen von Vorteil. Andererseits ist es möglich, auf diese Weise die Viskosität der Komponente vor der Vermischung zu erniedrigen. Dies ist insbesondere bei Pulverlacksystemen mit stark unterschiedlichen Viskositäten von Basisharz und Härterkomponenten von großer Bedeutung, da in diesen Systemen eine homogene Mischung dieser Komponenten im konventionellen Pulverlackherstellungsprozeß schwierig ist. Im erfindungsgemäßen Verfahren ist es möglich die Viskosität beider Komponenten anzugleichen, indem man in der höher viskosen Komponente zunächst die inerte niedermolekulare Komponente

auflöst und man damit die Viskosität vor dem Mischvorgang anpassen kann. Dies führt zu einer besseren Homogenisierung im anschließenden Mischvorgang und ergibt einen Pulverlack mit verbesserten Anwendungseigenschaften.

5 Der im erfindungsgemäßen Verfahren erforderliche Mischvorgang kann so ablaufen, daß beispielsweise die die Pulverlackzusammensetzung bildenden Basisharz- und Härterkomponenten sowie gegebenenfalls Additive, Pigmente und Füllstoffe in einem statischen Mischer unter gleichzeitigem Hinzufügen der inerten niedermolekularen Verbindung gemischt werden. Desweiteren besteht die Möglichkeit, Basisharz- und
10 Härterkomponenten gegebenenfalls unter Zusatz von Additiven erst nach dem getrennten Lösen der inerten Verbindung in der jeweiligen Komponente in einem statischen Mischer zu mischen.

In einer Variante des Verfahrens ist es auch möglich, die komplette
15 Pulverlackmischung bestehend aus Basisharz(en), Härter(n), Additiven, gegebenenfalls Pigmenten und Füllstoffen in einem Extruder kurzzeitig aufzuschmelzen und anschließend die inerte niedermolekulare Verbindung in der Mischung unter Druck aufzulösen. Hierbei kann beispielsweise wiederum ein statischer Mischer eingesetzt werden, der eine bessere Dispergierung der Pigmente in der Pulverlackmischung
20 erlaubt. Bevorzugt beträgt die Verweilzeit im Extruder bei dieser Variante zur Vermeidung einer vorzeitigen Reaktion weniger als 5 Minuten.

Eine weitere Variante des Verfahrens besteht darin, den Pulverlackkomponenten aus Basisharz- und Härterkomponenten sowie gegebenenfalls Additiven, Pigmenten
25 und/oder Füllstoffen vor oder während deren Mischung miteinander und/oder mit der inerten niedermolekularen Verbindung Anteile von Pulverlackabfällen, insbesondere von Pulverlackoverspray aus dem Spritzprozeß, zuzuführen und gemeinsam mit den genannten Komponenten erfindungsgemäß durch Entspannen unter Abkühlung zu verarbeiten.

30 Gemäß einer weiteren Ausführungsform der Erfindung können Basisharz- und Härterkomponente in der Form von Pulverlackoverspray oder

Pulverlackoverspraygemischen eingesetzt werden. Als Basisharz und Härter können somit Pulverlackoverspray oder Pulverlackoverspraygemische verschiedener Zusammensetzung Verwendung finden.

- 5 Die niedermolekulare, gegenüber Basisharz- und Härterkomponenten inerte Verbindung wird den Pulverlackkomponenten vor oder nach ihrer Mischung bei Druck- und Temperaturbedingungen zugegeben, die oberhalb oder unterhalb des kritischen Druckes und der kritischen Temperatur einer niedermolekularen gasförmigen Verbindung liegen, so daß eine unter Druck stehende Lösung der
- 10 niedermolekularen Verbindung in der vorgelegten Substanz bzw. Substanzmischung entsteht. Beispielsweise kann dieser Vorgang eine mittlere Zeitdauer im Bereich von 0,1 Sekunden bis 5 Minuten, bevorzugt 1 Sekunde bis 1 Minute, besonders bevorzugt unter 1 Minute, insbesondere unter 30 Sekunden in Anspruch nehmen.
- 15 Die Mischung, die bevorzugt mit der niedermolekularen Verbindung gesättigt ist, wird in einer geeigneten Entspannungsvorrichtung schnell entspannt. Erfindungsgemäß werden Drücke und Temperaturen im Mischer so eingestellt, daß die inerte Verbindung beim Entspannungsvorgang freigesetzt wird und eine Abkühlung bewirkt, die so groß ist, daß die Erstarrungstemperatur der zu behandelnden
- 20 Pulverlackzubereitung unterschritten werden kann. Die Pulverlackzubereitung wird verfestigt. Durch die starke Volumenzunahme bei der Freisetzung der inerten Verbindung wird die verfestigte Pulverlackzubereitung als feinteiliges Pulver erhalten. Nach dem Abtrennen der Partikel können diese gegebenenfalls fraktioniert werden.
- 25 Das Massenverhältnis zwischen der niedermolekularen Verbindung und der Pulverlackzubereitung bzw. den Einzelkomponenten liegt dabei bevorzugt zwischen 0,05 : 1 und 8 : 1, beispielsweise zwischen 0,05 : 1 und 4 : 1, besonders bevorzugt zwischen 0,1 : 1 und 2 : 1 und insbesondere zwischen 0,2 : 1 und 1 : 1.
- 30 Um bei der Entspannung die Erstarrungstemperatur der Substanzmischung mindestens zu erreichen und vorzugsweise zu unterschreiten, die bei Pulverlacken üblicherweise zwischen 25 und 70°C liegt, ist es vorteilhaft, wenn bestimmte Druck- und

Temperaturverhältnisse vor dem Entspannungsvorgang vorliegen.

Als Erstarrungstemperatur wird die Glasübergangstemperatur der Mischung bei Normaldruck, die mit Hilfe der Differential Scanning Calorimetry (DSC) bestimmt werden kann, angenommen. Da die Glasübergangstemperatur durch das erfindungsgemäße Auflösen der inerten niedermolekularen Verbindung abgesenkt wird, ist es auch möglich, die Mischung unterhalb der Erstarrungstemperatur zu versprühen. Die Differential Scanning Calorimetry (DSC) kann beispielsweise durchgeführt werden, wie in Schwarzl, Polymermechanik 1990, Seite 273 beschrieben.

Ein bevorzugter Temperaturbereich ist der Bereich bis 20°C unter bzw. bis 100°C über der Erstarrungstemperatur bei Normaldruck.

Die Auswahl einer geeigneten inerten Verbindung erfolgt zweckmäßigerweise, nachdem die Erstarrungstemperatur der Substanzmischung bei Normaldruck und der sich daraus ergebende Temperaturbereich für den Betrieb des Mixers ermittelt wurde. Als inerte Verbindung kommen hierbei beispielsweise niedermolekulare Verbindungen in Betracht, die in mindestens einer Komponente der Pulverlackzubereitung löslich sind und die innerhalb des Temperaturbereiches für den Betrieb des Mixers reduzierte Temperaturen von 0,5 bis 2, bevorzugt 0,7 bis 1,7 aufweisen. Die reduzierte Temperatur ist das Verhältnis der Temperatur, bei der der Mixer betrieben wird, zu der kritischen Temperatur der inerten niedermolekularen Verbindung in [K]. Der Druck, unter dem der Mischvorgang durchgeführt wird liegt dabei bevorzugt zwischen 0,5 MPa und 60 MPa, besonders bevorzugt zwischen 0,1 MPa und 35 MPa, insbesondere zwischen 0,3 MPa und 20 MPa.

Als inerte Verbindung kann prinzipiell jeder inerte niedermolekulare Stoff bzw. jedes Stoffgemisch verwendet werden, insbesondere wenn es bei der Betriebstemperatur des Mixers die vorstehenden Bedingungen hinsichtlich der reduzierten Temperatur und des absoluten Drucks erfüllt und in mindestens einer Komponente der Pulverlackzubereitung löslich ist.

Bevorzugte Beispiele für niedermolekulare, gegenüber Basisharz- und Härterkomponenten inerte Verbindungen sind Kohlendioxid, Distickstoffoxid, Ammoniak, Stickstoff, Edelgase, Schwefelhexafluorid, halogenierte Kohlenwasserstoffe wie z.B. Chlortrifluormethan, Monofluormethan, Trifluormonofluorethan, Trifluormethan, Alkane wie z.B. Methan, Ethan, Propan, n-Butan, i-Butan, n-Pentan, i-Pentan, Alkene, wie z.B. Ethen, Propen, Buten, Ether wie z.B. Dimethylether, Diethylether, Amine wie z.B. Dimethylamin, Alkohole, wie Methanol, Ethanol, Isopropanol, Ketone, wie Aceton, Methylethylketon, Methylisopropylketon, Ester, wie Essigsäureethylester sowie Mischungen davon.

Besonders bevorzugt kommt Kohlendioxid zum Einsatz.

Für eine Pulverlackzubereitung mit einer Erstarrungstemperatur bei Normaldruck von 45°C kann beispielsweise bei einer Mischertemperatur von 80°C mit Kohlendioxid (kritische Temperatur: 304,3 K, reduzierte Temperatur bei Mischertemperatur 1,16) gearbeitet werden. Bei einer Pulverlackzubereitung mit einer Erstarrungstemperatur bei Normaldruck von 65°C kann bei einer Mischertemperatur von 150°C Methanol (kritische Temperatur: 313,65 K, kritischer Druck 7,89 MPa, reduzierte Temperatur bei Mischertemperatur: 0,82) als inerte Verbindung eingesetzt werden.

Bevorzugt wird zum Mischen der Einzelkomponenten der Pulverlackzubereitung und der inerten, niedermolekularen Komponente ein statischer Mischer eingesetzt. Dieser Mischer ist bevorzugt temperierbar. Alternativ kann auch mit Rühr- oder Schüttelvorrichtungen oder einer sonstigen der Homogenisierung dienenden Vorrichtung, beispielsweise einer Ultraschallquelle oder einer Rotor-Stator-Einrichtung die Ausbildung einer homogenen Mischung erreicht werden. Ferner können homogene Mischungen auch durch geeignete Strömungsführung erzeugt werden, beispielsweise durch Tangentialströmungen, Jetströmungen nach dem Wasserstrahlprinzip oder durch Prallströmung. Die Durchmischungswirkung kann durch überlagerte Druckpulsationen verbessert werden.

Die anschließende Entspannung, z.B. auf Normaldruck, kann auf verschiedene Art und Weise erfolgen. Beispielsweise kann spontan, in einer sehr kleinen Zeitspanne entspannt werden, z.B. in einer Düse, oder es wird innerhalb des Druckbehälters zeitabhängig, beispielsweise in einem Zeitraum zwischen wenigen Sekunden und mehreren Stunden entspannt. Falls notwendig, kann die Lösung vor der Entspannung durch Filtration von mechanischen Verunreinigungen, beispielsweise von Verunreinigungen, die aus dem Pulverlackoverspray stammen, die sich nicht in der inerten Verbindung lösen, befreit werden. Die Filtration kann diskontinuierlich, beispielsweise über Siebe, Gewebe, Filterfasern, Sinterplatten oder bevorzugt kontinuierlich über beispielsweise In-line-Patronenfilter erfolgen.

Ein spontanes Entspannen der Lösung bzw. Mischung aus Pulverlackzubereitung und inerter Verbindung kann beispielsweise erfolgen durch Versprühen in eine vorzugsweise Atmosphärendruck aufweisende Umgebung. Dabei sollen die gebildeten Pulverteilchen unter ihre Glasübergangstemperatur/Erstarrungstemperatur abgekühlt werden, was beispielsweise unter Ausnutzung der Verdampfungsenthalpie der verflüssigten oder überkritischen inerten Verbindung geschehen kann.

Ebenso ist es möglich, die Umgebungstemperatur unterhalb der Glasübergangstemperatur der Pulverlackzusammensetzung zu wählen. Dies kann durch indirekte Kühlung des Sprühgefäßes oder durch direkte Kühlung erreicht werden. Im Falle der direkten Kühlung kann das Sprühgefäß durch Eindüsen von Flüssiggasen oder Gasen gekühlt werden. Die Aufgabe des Kühlmediums kann dabei im Bereich der Entspannungsvorrichtung, am Deckel, am Boden oder an der Wandung bzw. den Wandungen des Sprühgefäßes erfolgen.

Das Versprühen kann mittels einer mit dem Druckbehälter verbundenen Sprühvorrichtung, z.B. Fächerdüse, Vollkegeldüse, Hohlkegeldüse, Zweistoffdüse, Blende, Kapillare, manuell oder automatisch betätigtes Ventil, Düse-Prallplattensystem oder einer rotierenden Scheibe oder einer Rotationsglocke, geschehen. Bevorzugt erfolgt das Versprühen vertikal.

Die Abtrennung der gebildeten Teilchen von Gasstrom erfolgt in bekannter Weise beispielsweise mittels eines Zyklons. Erfindungsgemäß sind die erhaltenen Pulver ohne weitere Behandlung direkt als Pulverlack nutzbar.

5 Gegebenenfalls können die Teilchen durch nachgeschaltetes Sieben, z.B. über Metallgewebe, in für eine besondere Anwendung geeignete Korngrößenklasse aufgetrennt werden.

10 Durch geeignete Wahl der Verfahrensparameter wie z.B. Temperatur, Druck, Durchflußrate, Düsenart, Düsendurchmesser, Viskosität, Konzentration der unter Druck stehenden Lösung, kann die Teilchengröße der Pulverlackteilchen beeinflusst werden. Die Teilchen weisen im allgemeinen einen Durchmesser von 1 bis 150 μm auf. Teilchengrößen von 1 bis 100 μm sind bevorzugt, besonders bevorzugt ist eine mittlere Teilchengröße unter 50 μm .

15 Das erfindungsgemäße Verfahren kann auch unmittelbar in Form eines Pulverbeschichtungsverfahrens durchgeführt werden. Hierbei erfolgt das vorstehend beschriebene Versprühen der unter Druck stehenden Lösung direkt in Richtung auf ein zu beschichtendes Substrat. Nach dem Zerstäuben kühlen sich die gebildeten Pulverlackteilchen noch vor dem Auftreffen auf der Substratoberfläche unter ihre Glasübergangstemperatur ab. Nach dem Beschichten werden die Pulverlackteilchen 20 zum Schmelzen, Verfließen und gegebenenfalls Vernetzen gebracht.

25 Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren lassen sich alle duroplastischen oder auch alle thermoplastischen Pulverlackzusammensetzungen verarbeiten, in denen die ausgewählten, niedermolekularen inerten Verbindungen bei geeigneten Druck- und Temperaturverhältnissen löslich sind.

30 Unter Basisharz ist die filmbildende Komponente eines Pulverlackes zu verstehen. Geeignet sind beispielsweise übliche für Pulverlacke eingesetzte Basisharze und deren Gemische, beispielsweise Polyesterharze, (Meth)acrylcopolymere, Epoxidharze, Phenolharze, Polyurethanharze, Siloxanharze. Die Basisharze weisen beispielsweise

Glasübergangstemperaturen von 30 bis 120°C auf, bevorzugt unter 80°C, und besitzen beispielsweise zahlenmittlere Molmassen (Mn) von 500 bis 20000, bevorzugt unter 10000. Es ist auch möglich, ungesättigte Harze, die z.B. für strahlenhärtende Systeme geeignet sind, einzusetzen. Beispielsweise können auch kristallisationsfähige und semikristalline Polymere zum Einsatz kommen.

Als Härterkomponenten können übliche, dem Fachmann für die Basisharzkomponente geläufige Härter, beispielsweise Amine, Phenolharze, multifunktionelle oligomere Epoxide, niedermolekulare multifunktionelle Epoxide wie z.B. Triglycidylisocyanurat und Hydroxyalkylamide eingesetzt werden. Für strahlenhärtende Systeme ist es auch möglich, übliche Initiatoren einzusetzen.

Die Härterkomponenten besitzen beispielsweise zahlenmittlere Molmassen (Mn) von 100 bis 10000, bevorzugt unter 2000.

Die Auswahl der Basisharze und Härter richtet sich nach den miteinander reagierenden funktionellen Gruppen und ist dem Fachmann geläufig. Dabei können gegebenenfalls verschiedene reaktive Gruppen miteinander kombiniert werden. Die Basisharze und Härter können im Mittel mindestens zwei funktionelle Gruppen pro Molekül enthalten. Das Gewichtsverhältnis von Basisharz zu Härter beträgt im allgemeinen beispielsweise 98 : 2 bis 50 : 50. Bevorzugt kann es zwischen 95 : 5 und 70 : 30 liegen. Es können mehrere Basisharze und mehrere Härter im Gemisch vorliegen.

Als Additive können die üblichen Pulverlackadditive zugemischt werden, beispielsweise Verlaufsmittel, Entgasungsmittel, Antioxidantien, Lichtschutzmittel, Mattierungsmittel, Haftvermittler, Gleitmittel, Katalysatoren, rheologiesteuernde Mittel, Additive zur Einstellung der Oberflächenstruktur der Beschichtung.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist sowohl zur Herstellung von Pulverkiarlacken als auch für gefärbte Pulverlacke geeignet. Für die Erzeugung gefärbter Pulverlacke können alle dem Fachmann bekannten organischen oder anorganischen Pigmente und

Farbstoffe eingesetzt werden. Durch Zusatz von Füllstoffen wie z.B. Bariumsulfat oder Calciumcarbonat kann die Deckkraft der Beschichtung erhöht werden und lassen sich die mechanischen und optischen Eigenschaften modifizieren. Die erfindungsgemäß gute Dispergierung der Pigmente und/oder Füllstoffe führt zu gefärbten Pulvern mit ausgezeichneter Deckkraft.

Die erfindungsgemäß hergestellten Pulverlacke können beispielsweise eingesetzt werden als Korrosionsschutz-Überzugsmittel, als dekorative industrielle Beschichtung, z.B. im Bereich von Fassadenbeschichtungen, Büromöbel, Elektrogeräte und Automobilzubehöerteile. Die Schichtdicke der Beschichtung kann z.B. zwischen 15 und 200 μm betragen. Insbesondere für Beschichtungen $< 50 \mu\text{m}$, die mit konventionellen Pulverlacken nur schwierig realisierbar sind, bietet das erfindungsgemäße Verfahren erhebliche Vorteile, da es die Herstellung von Pulvern mit einer mittleren Partikelgröße $< 40 \mu\text{m}$ ermöglicht, die für die Erzielung dieser geringen Schichtdicken erforderlich sind und sich ausgezeichnet nach den für Pulverlacke üblichen Methoden verarbeiten lassen. Die erfindungsgemäß hergestellten Pulverlacke eignen sich ebenfalls als Füller oder Steinschlagsschutzschicht, sowie als Basis- oder Decklacke. Ebenso werden die erfindungsgemäß hergestellten Pulverlacke als Pulverklarlacküberzugsmittel, beispielsweise im Automobilbereich, beispielsweise mit Schichtdicken von 30 bis 150 μm eingesetzt.

Die Applikation des erfindungsgemäß hergestellten Pulverlackes erfolgt durch übliche Pulverlackapplikationstechniken, beispielsweise Spritzapplikation, Sinterverfahren (wie Tribospritzen, ESTA-unterstütztes Spritzen, ESTA-unterstütztes Wirbelsintern, Bandbeschichtungsverfahren).

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht die Herstellung von Pulverlacken in einfacher Weise. Gemeinsames temperaturbelastendes Aufschmelzen von Basisharz- und Härterkomponenten und Extrusion können vermieden werden. Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können homogene und feinteilige Pulverlackmischungen ohne aufwendige Mahlprozesse hergestellt werden. Dies wird erreicht durch die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erzielbare Homogenität der

Mischung der Pulverlackkomponenten sowie der erzielbaren engen Korngrößenverteilung und der nahezu kugelähnlichen Morphologie der resultierenden Pulverlackteilchen.

5 Ein besonderer Vorteil des Verfahrens besteht darin, daß die niedermolekulare inerte Verbindung bereits vor und/oder während des Aufschmelzens der Einzelkomponenten zugeführt werden kann. Auf diese Weise kommt es nur zu einer sehr geringen Temperaturbelastung von Basisharz- und Härterkomponenten. Das Verfahren ermöglicht darüber hinaus eine wesentliche Senkung der Kontaktzeit zwischen
10 Basisharz- und Härterkomponenten während des Mischvorganges, so daß ein vorzeitiges Reagieren der Einzelkomponenten untereinander, insbesondere im Fall von hochreaktiven Pulverlackkomponenten, vermieden wird.

15 Das Verfahren erlaubt den Einsatz von Rohstoffen, welche eine stark unterschiedliche Viskosität aufweisen sowie die Möglichkeit der Vordispersierung von Pigmenten und/oder Füllstoffen im Harz ohne Nebenreaktionen.

Die beigefügten Figuren zeigen beispielhafte Ausführungsvarianten des erfindungsgemäßen Verfahrens.

20 Gemäß dem in Figur 1 dargestellten Beispiel werden in jeweils einem getrennten Vorlagegefäß (1) die Bindemittelkomponente(n) und die Härterkomponente(n) gegebenenfalls unter Zumischung der Additive, Pigmente, Füllstoffe in eines oder beide Vorlagegefäße getrennt aufgeschmolzen und temperiert. Über
25 Pumpvorrichtungen (2) werden die getrennt aufgeschmolzenen Komponenten einer Mischstelle zugeführt. Gleichzeitig wird der Mischstelle die inerte Verbindung zugeleitet, welche aus einer Vorlage (3) über eine Verdichtervorrichtung (4) komprimiert und dann der Mischstelle zugeführt wird. Desweiteren ist ein Wärmetauscher (5) zur Temperaturregulierung der inerten Verbindung angebracht.
30 Der Mischstelle ist ein vorzugsweise temperierbarer Mischer (6) nachgeschaltet, in welchem die homogene Mischung erzeugt wird. Nach Durchlaufen des Mixers (6) gelangt die Lösung/Mischung zum Versprühen in eine Entspannungsvorrichtung (8),

beispielsweise Hochdruckdüse, Ventil, Kapillare, Blende, die in den Kopf eines Sprühturmes (7) integriert ist. Um eine Druckabsenkung im Mischer (6) während des Sprühvorganges zu vermeiden, werden kontinuierlich inerte Verbindung sowie die Einzelkomponenten der Pulverlackzubereitung zudosiert. Während der Entspannung entweicht die inerte Verbindung als Gas, und die zu pulverisierende Lackzusammensetzung fällt in Form von Feststoffteilchen aus. Der Sprühturm (7) ist so dimensioniert, daß bevorzugt Partikel mit einem Äquivalentdurchmesser von $> 100 \mu\text{m}$ durch Sedimentation abgeschieden werden. Die Partikel werden in einem Austragsgefäß (10) aufgefangen oder können mit einer geeigneten Vorrichtung kontinuierlich ausgetragen werden. Der von den größeren Partikeln befreite Gasstrom verläßt den Sprühturm (7) am oberen Ende und wird einem Zyklon (9) zugeführt. Der Zyklon ist so dimensioniert, daß bevorzugt Partikel mit einer Größe über $1 \mu\text{m}$ abgeschieden werden. Die Partikel werden in einem am unteren Ende des Zyklons befestigten Austragsgefäß (10) aufgefangen, oder aus diesem mit einer geeigneten Vorrichtung (Schleuse, Schnecke, Wirbelbett mit Überlauf u.a.) kontinuierlich ausgetragen. Partikel mit einer Größe unter $1 \mu\text{m}$ können mit Hilfe eines Feinfilters, z.B. eines Elektrofilters aus dem den Zyklon (9) verlassenden Gasstrom herausgefiltert werden. Die inerte Verbindung kann zurückgewonnen und dem Vorlagegefäß (3) erneut zugeführt werden.

Eine weitere beispielhafte Ausführungsform des Verfahrens ist in Figur 2 gezeigt. Diese Ausführungsform unterscheidet sich von der in Figur 1 gezeigten Ausführungsform dadurch, daß eine der beiden reaktiven Komponenten zunächst mit der inerten Verbindung aus dem Vorlagegefäß (3) in einem Mischer (6) in Kontakt gebracht wird. Vorzugsweise werden die Komponente(n) der Pulverlackzubereitung mit der höheren Viskosität mit der inerten Verbindung vorgemischt. Die Lösung/Mischung aus inerter Verbindung und der/den betreffenden Pulverlackkomponente(n) kann eine erheblich geringere Viskosität als diejenige der reinen Pulverlackkomponente(n) aufweisen. Anschließend wird/werden dieser Mischung/Lösung die weitere(n) Komponenten, die gegebenenfalls auch mit inerter Verbindung versetzt sein können, der Pulverlackzubereitung in einer weiteren Mischstelle zugegeben und in einem Mischer (6) durchmischt. Vorteile dieser

Variante sind die einfachere Durchmischung sowie eine weitere Verkürzung der Kontaktzeit der reaktiven Pulverlackkomponenten während des Misch- bzw. Lösevorgangs. Außerdem kann somit ein Aufschmelzen der betreffenden Pulverkomponente(n) vermieden werden. Die Zugabe einer weiteren Komponente ist in keiner Weise ausgeschlossen. Die Entspannung, Partikelbildung, Abtrennung, Fraktionierung nach Korngröße und der Partikelaustrag unterscheiden sich nicht von der in Figur 1 gezeigten Ausführungsform.

Beispiel 1:

In einer Anlage entsprechend Figur 1 werden 20 kg eines zur Herstellung von Pulverlacken üblichen Glycidylmethacrylatcopolymers in einer Vorlage bei einer Temperatur von 136°C als Schmelze vorgelegt. In einer weiteren Vorlage werden 5 kg Additol VXL 1381 (Anhydridhärter) als Härterkomponente bei einer Temperatur von 100°C als Schmelze vorgelegt. Die beiden Komponenten werden mit Dosierpumpen einem statischen Mischer (Typ SMX, Fa. Sulzer, Länge 200 mm) zugeführt. Der Massenstrom des Bindemittels beträgt 10 kg/h, derjenige des Härters beträgt 2 kg/h. Im statischen Mischer wird Kohlendioxid der Pulverlackzubereitung zugemischt und zumindest teilweise aufgelöst. Die Temperatur des Kohlendioxid wird so gewählt, daß die Temperatur im statischen Mischer 105°C beträgt. Aus einer Differentialthermoanalyse wird die Erstarrungstemperatur der Pulverlackmischung mit 87°C ermittelt. Der Druck beträgt 110 bar. Der Massenstrom des Kohlendioxids liegt bei 7 kg/h. Nach Durchlaufen des statischen Mixers erfolgt die Entspannung in einer handelsüblichen Hochdruckdüse mit einem Mündungsdurchmesser von 0,8 mm. Die Düse ist in den Deckel eines Sprühturms integriert. Die Temperatur im Sprühturm liegt während des Sprühvorgangs bei 39°C. Das bei der Entspannung freiwerdende Kohlendioxid wird zusammen mit dem Feinanteil des gebildeten Pulvers mittels eines Gebläses abgesaugt und durch einen Zyklon geleitet. Das aus dem Zyklon abgesaugte Gas wird vor dem Durchlaufen des Sauggebläses über einen Papierfeinstfilter geleitet.

Nach einer Sprühzeit von 45 Minuten werden insgesamt 10 kg einer pulverförmigen

Pulverlackzubereitung aus Sprühturm (1 kg), Zyklon (8,95 kg) und Feinstfilter (ca. 50 g) entnommen. Die aus dem Zyklon gewonnene Hauptfraktion hat eine mittlere Partikelgröße von 22 μm . Dieses Produkt wird in einer Lackiervorrichtung auf ein Stahlblech nach dem ESTA-Verfahren aufgebracht. Nach Aushärtung bei 130°C wird ein festhaftender, homogener Überzug, mit einer mittleren Schichtdicke von 35 μm erhalten.

Beispiel 2:

In einer Anlage entsprechend Figur 2 werden 20 kg eines zur Herstellung von Pulverlacken üblichen Glycidylmethacrylatcopolymers in einer Vorlage bei einer Temperatur von 136°C als Schmelze vorgelegt. In einer weiteren Vorlage werden 5 kg Additol VXL 1381 als Härterkomponente bei einer Temperatur von 100°C als Schmelze vorgelegt. Das Bindemittel wird mit einer Dosierpumpe einem ersten statischen Mischer (Typ SMX, Fa. Sulzer, Länge 70 mm) zugeführt. Der Massenstrom des Bindemittels beträgt 10 kg/h. Im ersten statischen Mischer wird Kohlendioxid als inerte Verbindung dem Bindemittel zugemischt und zumindest teilweise aufgelöst. Nach Durchlaufen des ersten statischen Mixers wird der jetzt niedrigviskosen Lösung/Mischung aus Bindemittel und inerte Verbindung die Härterkomponente mit einem Massenstrom von 2 kg/h zugegeben und in einem zweiten statischen Mischer (Typ SMX, Fa. Sulzer, Länge 200 mm) durchmischt. Die Temperatur in diesem Mischer liegt bei 123°C. Der Druck beträgt 105 bar. Der Massenstrom des Kohlendioxids liegt bei 8,2 kg/h. Die Temperatur im Sprühturm ist 44°C. Nach einer Sprühzeit von 30 Minuten werden aus dem Sprühturm 0,75 kg, aus dem Zyklon 5,23 kg und aus dem Feinstfilter 0,02 kg einer pulverförmigen Pulverlackzubereitung entnommen. Die mittlere Partikelgröße der aus dem Zyklon gewonnenen Hauptfraktion beträgt 34 μm . Die Eigenschaften der mit diesem Produkt erzeugten Lackschicht unterscheiden sich nicht von derjenigen in Beispiel 1.

Patentansprüche:

5

10

15

20

25

30

1. Verfahren zur Herstellung von reaktiven Pulverlackzubereitungen durch Entspannen einer eine niedermolekulare inerte Verbindung enthaltenden Zusammensetzung unter Freisetzung der niedermolekularen inerten Verbindung, dadurch gekennzeichnet, daß man ein oder mehrere Basisharze und ein oder mehrere Härter für die Basisharze oder ein oder mehrere selbsthärtende Basisharze, sowie gegebenenfalls weitere übliche Lackkomponenten zusammen oder getrennt durch Erwärmen in eine fließfähige Form überführt, zumindest in einer der eingesetzten Basisharz- oder Härter-Komponenten die niedermolekulare inerte Verbindung entweder vor Vereinigung mit den übrigen Komponenten oder in der bereits hergestellten Mischung unter Druck auflöst, die gesamte Mischung in einer Zeit von 0,1 Sekunden bis 5 Minuten homogenisiert und anschließend die Mischung aller Komponenten unter Abkühlung entspannt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Massenverhältnis der niedermolekularen Verbindung zur Pulverlackzubereitung zwischen 0,05 : 1 bis 8 : 1 beträgt.
3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Mischvorgang zwischen Pulverlackzubereitung und inerter Verbindung in einem Temperaturbereich von bis zu 20 K unterhalb oder 100 K oberhalb der Erstarrungstemperatur der Pulverlackzubereitung bei Normaldruck durchgeführt wird.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Druck, unter dem der Mischvorgang durchgeführt wird, zwischen 0,5 MPa und 60 MPa beträgt.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischzeit der Komponenten mit der inerten Verbindung unter 1 Minute beträgt.
- 5 6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die niedermolekulare inerte Verbindung vor dem Mischen in der Komponente mit höherer Viskosität gelöst wird.
- 10 7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Basisharze Polyesterharze, (Meth)acrylcopolymere, Epoxidharze, Phenolharze, Polyurethanharze und/oder Siloxanharze eingesetzt werden.
- 15 8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß kristallisationsfähige und/oder semikristalline Basisharze zum Einsatz kommen.
9. Verfahren nach einer der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich zu den Basisharzen und Härtern Pulverlackoverspray eingesetzt wird.
- 20 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß Basisharze und Härter in der Form von Pulverlackoverspray oder Pulverlackoverspray-Gemischen eingesetzt werden.
- 25 11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als niedermolekulare inerte Verbindung Kohlendioxid eingesetzt wird.
- 30 12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es in Form eines Pulverbeschichtungsverfahrens durchgeführt wird, wobei die Entspannung direkt in Richtung eines zu

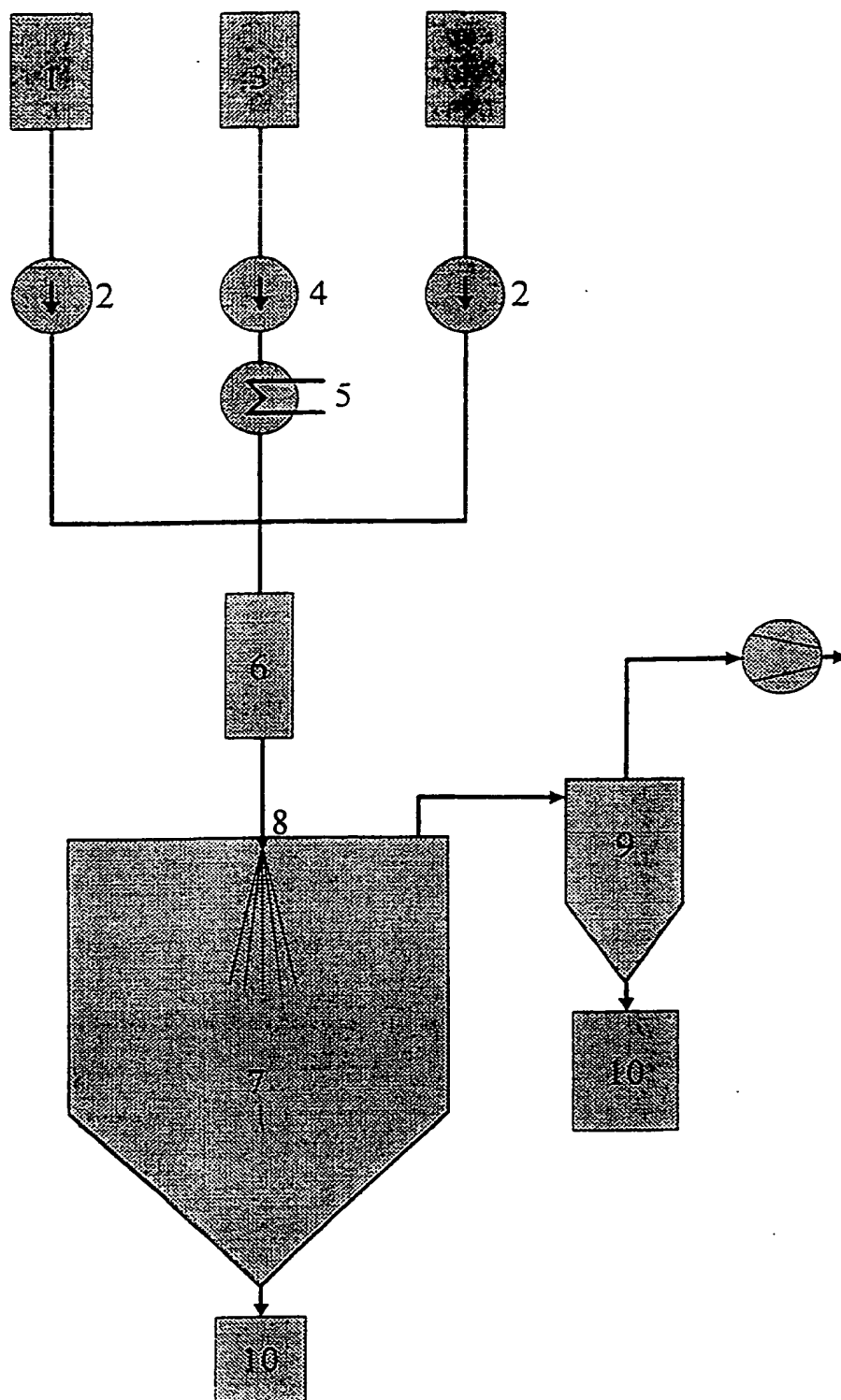
beschichtenden Substrats erfolgt.

13. Pulverlackzubereitung, erhältlich nach dem Verfahren eines der Ansprüche 1 bis 11.

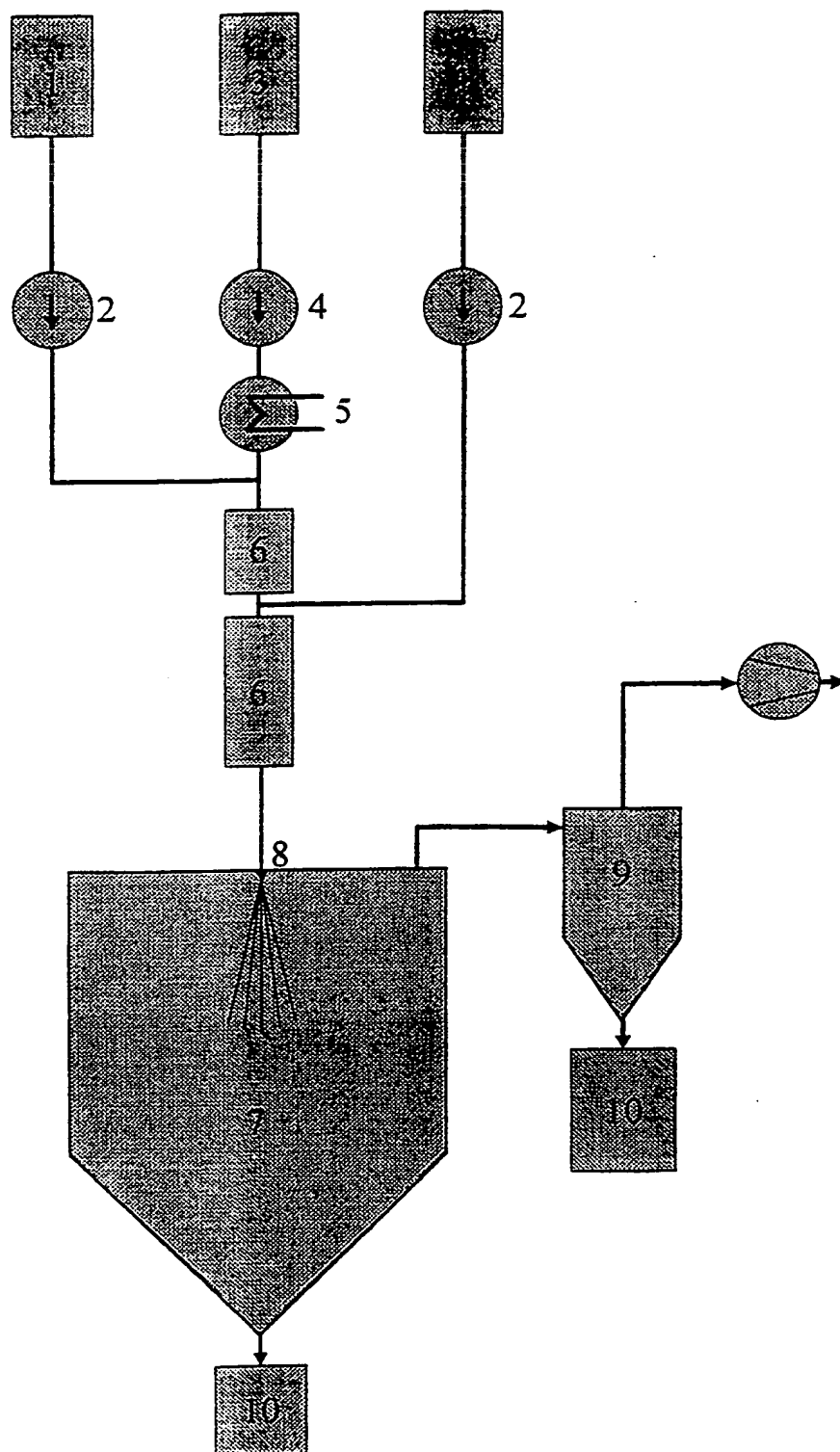
5

14. Pulverlackzubereitung nach Anspruch 13, bestehend aus Partikeln mit kugelähnlicher Morphologie und einer engen Partikelgrößenverteilung und einer einstellbaren mittleren Partikelgröße von unter 100 μm .

10



Figur 1



Figur 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 98/06862

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C08J3/12 C09D5/03

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C08J C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 481 431 A (UNION CARBIDE CHEM PLASTIC) 22 April 1992	
A	WO 95 34606 A (HERBERTS & CO GMBH ;MESSER GRIESHEIM GMBH (DE); SAATWEBER DIETRICH) 21 December 1995 cited in the application	
A	EP 0 720 999 A (MORTON INT INC) 10 July 1996 cited in the application	
A	US 5 548 004 A (MANDEL FREDERICK S ET AL) 20 August 1996 cited in the application	
	--- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

5 February 1999

Date of mailing of the international search report

16/02/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Stienon, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 98/06862

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 711 586 A (UNION CARBIDE CHEM PLASTIC) 15 May 1996 cited in the application -----	
A	EP 0 661 091 A (OTEFAL SPA) 5 July 1995 cited in the application -----	
A	WO 92 00342 A (COURTAULDS COATINGS HOLDINGS) 9 January 1992 cited in the application -----	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/06862

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0481431	A	22-04-1992	AU 642773 B	28-10-1993
			AU 8584491 A	07-05-1992
			CA 2053415 A	17-04-1992
			JP 4332761 A	19-11-1992
WO 9534606	A	21-12-1995	AU 2790395 A	05-01-1996
			EP 0765366 A	02-04-1997
			JP 10501293 T	03-02-1998
EP 0720999	A	10-07-1996	AU 680783 B	07-08-1997
			AU 3910195 A	20-06-1996
			CA 2163936 A	13-06-1996
			JP 8231903 A	10-09-1996
			NZ 280542 A	22-09-1997
			US 5708039 A	13-01-1998
US 5548004	A	20-08-1996	US 5399597 A	21-03-1995
			AU 678788 B	12-06-1997
			AU 5540694 A	24-05-1994
			EP 0669858 A	06-09-1995
			JP 8503721 T	23-04-1996
			MX 9306825 A	31-01-1995
			WO 9409913 A	11-05-1995
EP 0711586	A	15-05-1996	US 5716558 A	10-02-1998
			AU 692936 B	18-06-1998
			AU 3779495 A	23-05-1996
			CA 2162744 A	15-05-1996
EP 0661091	A	05-07-1995	IT 1265473 B	22-11-1996
			DE 69406102 D	13-11-1997
			DE 69406102 T	05-02-1998
WO 9200342	A	09-01-1992	AU 643313 B	11-11-1993
			AU 8212191 A	23-01-1992
			CA 2083830 A	03-01-1992
			EP 0537233 A	21-04-1993
			GB 2246571 A, B	05-02-1992
			JP 6500580 T	20-01-1994
			NZ 238801 A	26-05-1994
			PL 168458 B	29-02-1996
			PT 98187 A	31-08-1993
			TR 26418 A	15-03-1995
			US 5461089 A	24-10-1995

INTERNATIONALER RESEARCHBERICHT

Internationales Abkürzungszeichen

PCT/EP 98/06862

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C08J3/12 C09D5/03

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C08J C09D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 481 431 A (UNION CARBIDE CHEM PLASTIC) 22. April 1992 ----	
A	WO 95 34606 A (HERBERTS & CO GMBH ;MESSER GRIESHEIM GMBH (DE); SAATWEBER DIETRICH) 21. Dezember 1995 in der Anmeldung erwähnt ----	
A	EP 0 720 999 A (MORTON INT INC) 10. Juli 1996 in der Anmeldung erwähnt ----	
A	US 5 548 004 A (MANDEL FREDERICK S ET AL) 20. August 1996 in der Anmeldung erwähnt ----	
	---/---	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

5. Februar 1999

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

16/02/1999

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Stienon, P

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter nationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/06862

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 711 586 A (UNION CARBIDE CHEM PLASTIC) 15. Mai 1996 in der Anmeldung erwähnt ----	
A	EP 0 661 091 A (OTEFAL SPA) 5. Juli 1995 in der Anmeldung erwähnt ----	
A	WO 92 00342 A (COURTAULDS COATINGS HOLDINGS) 9. Januar 1992 in der Anmeldung erwähnt -----	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Inter nationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/06862

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0481431 A	22-04-1992	AU 642773 B AU 8584491 A CA 2053415 A JP 4332761 A	28-10-1993 07-05-1992 17-04-1992 19-11-1992
WO 9534606 A	21-12-1995	AU 2790395 A EP 0765366 A JP 10501293 T	05-01-1996 02-04-1997 03-02-1998
EP 0720999 A	10-07-1996	AU 680783 B AU 3910195 A CA 2163936 A JP 8231903 A NZ 280542 A US 5708039 A	07-08-1997 20-06-1996 13-06-1996 10-09-1996 22-09-1997 13-01-1998
US 5548004 A	20-08-1996	US 5399597 A AU 678788 B AU 5540694 A EP 0669858 A JP 8503721 T MX 9306825 A WO 9409913 A	21-03-1995 12-06-1997 24-05-1994 06-09-1995 23-04-1996 31-01-1995 11-05-1995
EP 0711586 A	15-05-1996	US 5716558 A AU 692936 B AU 3779495 A CA 2162744 A	10-02-1998 18-06-1998 23-05-1996 15-05-1996
EP 0661091 A	05-07-1995	IT 1265473 B DE 69406102 D DE 69406102 T	22-11-1996 13-11-1997 05-02-1998
WO 9200342 A	09-01-1992	AU 643313 B AU 8212191 A CA 2083830 A EP 0537233 A GB 2246571 A,B JP 6500580 T NZ 238801 A PL 168458 B PT 98187 A TR 26418 A US 5461089 A	11-11-1993 23-01-1992 03-01-1992 21-04-1993 05-02-1992 20-01-1994 26-05-1994 29-02-1996 31-08-1993 15-03-1995 24-10-1995